

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

4.1.02



J1050 U.S. PTO  
09/944038  
08/30/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 43 792.3  
**Anmeldetag:** 06. September 2000  
**Anmelder/Inhaber:** H. C. Starck GmbH & Co KG,  
Goslar/DE  
**Bezeichnung:** Ultragrobes, einkristallines Wolframkarbid  
und Verfahren zu dessen Herstellung;  
und daraus hergestelltes Hartmetall  
**IPC:** C 22 C, B 22 F, B 23 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 05. Juli 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

Der Präsident  
im Auftrag

Nietiedt

**Ultragrobes, einkristallines Wolframkarbid und Verfahren zu dessen Herstellung; und daraus hergestelltes Hartmetall**

5 Hartmetalle sind als Verbundwerkstoff anzusehen, wobei die WC-Phase als Härteträger fungiert. Die mit der hohen Härte einhergehende Sprödigkeit des reinen WC wird durch die metallische Binderphase (i.a. Co, aber auch Fe und Ni sowie deren Legierungen und gegebenenfalls Cr) kompensiert. Bei hohen Bindergehalten ist die mechanische Verschleißfestigkeit nicht ausreichend, bei niedrigen Bindergehalten 10 wird keine ausreichende mechanische Festigkeit erzielt. In der Praxis bestehen Hartmetalle daher aus 3 bis 30 Gew.-% Co, wobei 5 bis 12 % am häufigsten anzutreffen sind. Bei gegebenem Bindergehalt können Härte und Zähigkeit noch über den Dispersionsgrad der WC-Phase im gesinterten Hartmetall eingestellt werden (sogenannte Hall-Petch-Beziehung). Die Variationsbreite der dazu verwendeten Wolframkarbid-Pulver liegt bei 0,4 bis 50 µm FSSS (ASTM B 330). Die im gesinterten Hartmetall 15 erzielbaren Härten liegen zwischen 1950 und 850 kg/mm<sup>2</sup> HV<sub>30</sub> (Vickers-Härte mit 30 kg Belastung) bei 10 Gew.-% Co.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, den zur Verfügung stehenden Härtebereich von 20 Hartmetallen bei gleichem Bindergehalt nach unten zu erweitern. Der Hintergrund ist, dass das spezifische Verschleißverhalten von Hartmetall-Werkzeugen bei der schneidenden Gesteinsbearbeitung offenbar so ist, dass ein möglichst grobes und einkristallines Gefüge im gesinterten Hartmetall besonders lange Standzeiten und damit hohe Abtragsleistungen ohne vorzeitigen Werkzeugausfall ermöglicht. Solche 25 Anwendungsfälle finden sich beim Tunnelvortrieb, Bohren von Sprenglöchern, und beim Bergbau (EP 0 819 777 A1).

Die industriell etablierte Methode zur Herstellung von Wolframkarbid ist die Reduktion von WO<sub>3</sub>, Wolframsäure oder Ammonium-Parawolframat unter Wasserstoff 30 zunächst zum Metallpulver mit anschließender Karburierung. Das so erhaltene Wolframmetallpulver fällt dabei in Korngrößen zwischen 0,3 und 50 µm an, wobei die

Korngröße durch die Besatzmenge, Feuchte des Wasserstoffs, Reduktionstemperatur und Verweilzeit in gewissen Grenzen eingestellt werden kann. Bei der folgenden Karburierung des so erhaltenen Wolframmetallpulvers mit festem Kohlenstoff bei Temperaturen bis 2 200°C bleibt diese Korngröße nach Aufarbeitung im Wesentlichen erhalten. Zur Erzielung von mittleren Korngrößen über etwa 12 µm FSSS reicht die realisierbare Spannweite der obigen Produktionsparameter bei der Reduktion nicht mehr aus.

US 4,402,737 beschreibt das Dopen von Wolframoxid mit Alkalichloriden, insbesondere mit LiCl, womit sich die höchsten FSSS-Werte im Wolframmetallpulver erzielen lassen. Das Entwicklungsziel sind jedoch polykristalline Pulver (Spalte 1, Zeile 22). Derartige Pulver weisen zwar hohe FSSS-Werte auf, zerfallen jedoch bei der Hartmetall-Mischmahlung in kleinere Primärkristalle. Nachteilig ist ferner, dass das bei der Wasserstoffreduktion entstehende, gasförmige HCl zu einer vermehrten Korrosion in den Anlagen führt, die zur Abtrennung des Wasserstoffs vom entstehenden Wasser verwendet werden.

Gemäß EP 0 819 777 A1 wird zur Herstellung von groben, einkristallinen WC-Pulvern die fraktionierte Sichtung von WC-Pulvern mit breiter Kornverteilung vorgeschlagen, z.B. mittels Mahlen und anschließender Windsichtung. Diese Trennung ist mit ausreichender Genauigkeit zwar möglich und führt auch zu entsprechend guten Hartmetallen, bedeutet jedoch einen erhöhten Fertigungsaufwand, und die Erzeugung von Kuppelprodukten. Mit diesem Verfahren (und einer nicht-konventionellen Vermischung von WC- und Kobaltmetallpulver über ein aufwendiges Pyrolyse-Verfahren statt der konventionellen Mischmahlung) sollen sich Hartmetalle herstellen lassen, die bei 6 % Co eine Vickers-Härte von 980 kg/mm<sup>2</sup> haben (EP 0 819 777 A1) und entsprechend gute Eigenschaften haben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Herstellverfahren mit hoher Ausbeute für einkristallines WC mit einer mittleren Korngröße größer 50 µm FSSS und ausreichender Reinheit anzugeben, wobei die entsprechend konventionell (d.h. mittels mahlender

Vermischung von Kobaltmetallpulver mit dem Wolframkarbid) hergestellten Hartmetalle mit enger Größenverteilung des WC eine Härte von höchstens 850 HV<sub>30</sub> mit 10 Gew.-% Co bzw. 980 HV<sub>30</sub> bei 6 % Co aufweisen sollen. Hierzu ist es erforderlich, zunächst grobkristallines Wolfram herzustellen.

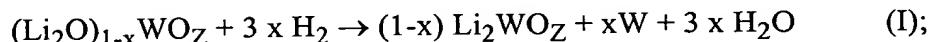
5

Die Erfindung geht von der Vorstellung aus, dass das Kristallwachstum im Falle des Materialtransportes durch Flüssigphasendiffusion gegenüber Festphasen- und Gasphasendiffusion begünstigt ist. Dies liegt daran, dass für den Materialtransport über Festphasen- und Gasphasendiffusion höhere Übersättigungen erforderlich sind, als beim Transport über die Flüssigphase. Höhere Übersättigungen führen aber zu erhöhter Keimbildung, so dass im Mittel kleinere Kristalle entstehen.

10

Die bekannte Reduktion von Wolframoxid unter Einsatz von Lithium als Dotierungsmittel scheint nach folgender Reaktionsgleichung zu verlaufen:

15



20

Dabei liegt der Wert von Z zwischen 3 und 4. Der Schmelzpunkt von Lithium-Wolframat liegt bei etwa 740°C. Während des Reduktionsvorgangs kann aber offenbar aufgrund der Schmelzpunkterhöhung durch das im Lithium-Wolframat gelöste Wolframoxid (nicht stöchiometrische Lithium-Wolframate) eine den Materialtransport kontrollierende Schmelze nicht oder nur unzureichend ausgebildet werden.

25

Die vorliegende Erfindung geht von der Vorstellung aus, dass das Kristallwachstum bei der Reduktion von Wolframoxid im Sinne der Ausbildung größerer Kristalle dann günstig beeinflusst werden kann, wenn intermediäre Phasen mit hinreichend niedrigem Schmelzpunkt zur Verfügung gestellt werden.

30

Es wurde gefunden, dass dies gelingt, wenn während der Reduktion Mischalkali-Verbindungen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Wolfram-Metallpulver oder -Karbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram-Pulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest 2 Alkalimetallverbindungen 5 in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, dass intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat  $((\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2 \text{WO}_4)$  einen Schmelzpunkt von weniger als 500°C aufweist.

Vorzugsweise werden die Mischalkali-Verbindungen in Mengen von insgesamt 0,2 10 bis 1,5 mol-%, bezogen auf das Wolframoxid, eingesetzt.

Vorzugsweise wird eine Mischalkali-Verbindung aus einer Natrium- und einer Lithium-Verbindung mit einem molaren Verhältnis von Natrium zu Lithium von 0,9 bis 1,26 eingesetzt. Insbesondere bevorzugt wird eine Mischalkali-Verbindung, enthaltend Natrium-, Lithium- und Kalium-Verbindung eingesetzt, wobei die Kalium-Verbindung das Natrium und/oder Lithium in dem oben genannten molaren Verhältnis bis zu einem Gesamtkalium-Gehalt von 40 mol-%, weiter bevorzugt 10 bis 30 mol-% ersetzt.

Die optimale Mischalkali-Verbindungs-Zusammensetzung sollte im Bereich des Eutektikums des Dreistoffgemisches der Lithium-, Natrium- und Kalium-ortho-Wolframate bei einer Zusammensetzung von ca. 46,4 mol-% Lithiumkomponente, 36,3 % Natriumkomponente und 17,4 mol-% Kaliumkomponente mit einem Schmelzpunkt von 424°C liegen (siehe L. Smith Ed., "Phase Diagrams for Ceramists", Vol. IV., The American Ceramic Soc. (1981), Figur 5444).

Die Mischalkali-Verbindungen können als Alkalioxide, -karbonate, -wolframate, -hydroxide oder -halogenide eingesetzt werden. Unter dem Gesichtspunkt des korrosiven Verhaltens der Chloride, des hohen Schmelzpunktes der Oxide und des ungünstigen Verdampfungsverhaltens der Hydroxide sind Karbonate und Wolfra-

mate bevorzugt, wobei insbesondere wegen der leichteren Verfügbarkeit Carbonate bevorzugt sind.

5 Die Alkali-Verbindungen können als Mischungen von Alkali-Verbindungen oder vorlegierte (z. B. durch Ko-Präzipitation erhaltene) Mischalkali-Verbindungen eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nicht wesentlich, dass sich tatsächlich eine intermediäre Phase mit einem Schmelzpunkt von weniger als 520°C ausbildet.

10 Wesentlich ist das Verhältnis von Natriumkomponente und Lithiumkomponente, gegebenenfalls substituiert durch eine Kaliumkomponente. Während der Reduktion auftretende flüssige Phasen dürften aufgrund eines stöchiometrischen Defizits an Alkali in dem gebildeten Mischalkali-Wolframat einen höheren, jedoch noch hinreichend niedrigen Schmelzpunkt aufweisen.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wolframoxid, vorzugsweise gelbes  $\text{WO}_3$ , mit der Mischalkaliverbindung bzw. der Alkaliverbindungs-mischung vorzugsweise trocken vermischt, unter einem reduzierenden Gas auf Reduktionstemperatur von ca. 950 bis 1200°C aufgeheizt, wobei sich im Temperaturbereich von etwa 600 bis 850°C die Mischalkali-Wolframate bilden. Anschließend wird die Temperatur bei strömendem Reduktionsgas bis zur vollständigen Reduktion zum Metall über 5 bis 20 Stunden gehalten und das Metallpulver abgekühlt. Als reduzierendes Gas geeignet sind wasserstoff- und/oder kohlenmonoxid- und/oder kohlenwasserstoffhaltige Atmosphären geeignet.

20 Das erhaltene Wolframmetallpulver, gegebenenfalls nach desagglomerierender Mahlung, mit mittleren Teilchengrößen von >20 µm, vorzugsweise >40 µm, insbesondere bevorzugt zwischen 50 und 70 µm, kann als solches vorteilhaft zur pulver-metallogischen Herstellung von Sinterformteilen eingesetzt werden.

25

Vorzugsweise wird das Wolframmetallpulver innig mit Kohlenstoff, insbesondere Ruß, vermischt und in an sich bekannter Weise karburiert.

Obwohl zur Reduktion von Molybdänoxid (Schmelzpunkt  $\text{MoO}_3$  795°C) noch keine experimentellen Erfahrungen vorliegen, wird erwartet, dass aufgrund der Ähnlichkeit des Dreistoffdiagramms von Lithiummolybdat, Natriummolybdat und Kaliummolybdat das Kristallisationsverhalten bei der Reduktion zum Molybdänmetall sowie die Reduktionstemperatur günstig beeinflusst werden können.

**Beispiele****Beispiel 1 (erfindungsgemäßes Beispiel)**

5      Grobes Wolframkarbid wurde wie folgt hergestellt: 50 kg gelbes WO<sub>3</sub> (H.C. Starck, Hartmetallqualität) wurden mit 0,12 kg eines Mischkarbonates (hergestellt durch Aufschmelzen eines Gemisches von 0,032 kg Kaliumkarbonat, 0,046 kg Lithiumkarbonat und 0,042 kg Natriumcarbonat, anschließendes Abschrecken und Pulverisieren) durch Mischen in einem Zwangsmischer vermischt. Das so hergestellte, mit insgesamt 0,58 mol-% Alkalimetallkarbonaten gedopte Wolframoxid wurde bei 1150°C unter Wasserstoff mit einer Verweilzeit von 10 h zum Wolframmetallpulver reduziert. Die mittlere Korngröße des so herstellten Wolframmetallpulvers betrug >50 µm nach ASTM B 330. Das Wolframmetallpulver wurde in einem Zwangsmischer mit Ruß vermischt und bei 2250° karburiert. Es wurde anschließend mittels 10 Backenbrecher gebrochen und über 400 µm gesiebt. Der Siebrückstand wurde wieder über den Backenbrecher aufgearbeitet. Der FSSS wurde zu 67 µm bestimmt, wobei die doppelte Einwaage bei der Bestimmung verwendet wurde, und der erhaltene Messwert mit einem Korrekturfaktor, der von der Porosität abhängt und gemäß ASTM B330 berechnet wird, multipliziert wurde. Laut REM-Bild ist das WC vergleichsweise grob, weist erheblich reduzierten Feinanteil auf und hat größere Einkristalle bis maximal 100 µm (Figur 1).

15

20

Nach 15 h Nassmahlung in Hexan mit 6 Gew.-% Kobaltmetallpulver (H. C. Starck, "Co MP II") mittels Kugelmühle (Material: Kugeln = 1 : 2 Gewichtsteile) ergab sich 25 nach einer Vakumsinterung bei 1420°C eine Härte von 974 kg/mm<sup>3</sup> (HV<sub>30</sub>). Verlängerung der Mahldauer auf 20 h führte zu einem Härteanstieg auf 1034 kg/mm<sup>2</sup>. Die Porosität lag bei A02B02 bzw. A02B00 nach ISO 4505.

Nach 10 h Nassmahlung in Hexan mit 9,5 Gew.-% Kobalt (sonstige Bedingungen 30 wie oben), ergab sich nach Vakumsinterung bei 1420°C eine Härte von 830

kg/mm<sup>2</sup>. Die Restporosität lag ei A02B00 nach ISO 4505. Das Hartmetall weist ein sehr grobes, aber gleichmäßiges Gefüge auf (Figur 2).

**Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Beispiel)**

5

Das WC-Pulver wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben hergestellt, nur dass die eine Alkalikarbonat-Mischung verwendet wurde. Der FSSS des so hergestellten Wolframkarbides betrug 53 µm (Bestimmung wie im Beispiel 1).

10      **Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

WO<sub>3</sub> wurde mit 0,1 Gew.-% Lithiumkarbonat (entsprechend 0,32 mol-% Alkalikarbonat) in einem Zwangsmischer homogenisiert und für 10 h bei 1 150°C unter Wasserstoff reduziert. Der FSSS betrug 40 µm. Nach Vermischen mit Ruß wurde bei 15 2 250°C karburiert. Das Wolframkarbid wurde mittels Backenbrecher aufgearbeitet und über 400 µm gesiebt. Der FSSS des Wolframkarbides wurde zu 50 µm bestimmt. Laut REM-Bild ist das WC von breiter Kornverteilung, zeigt einen erhöhten Feinanteil und Einkristalle bis 50 µm (Figur 3).

20      Der Hartmetalltest mit 9,5 % Kobalt (durchgeführt wie unter Beispiel 1) ergab eine Rockwell-Härte von 84,3 HRA bzw. eine Vickers-Härte von 897 kg/mm<sup>3</sup>. Das Hartmetallgefüge ist grob, aber unregelmäßig mit vergleichsweise hohem Feinanteil (Figur 4).

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Wolfram- und/oder Molybdän-Metallpulver oder -Carbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram- und/oder Molybdänoxidpulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindingen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei Alkalimetallverbindingen in solchem Verhältnis eingesetzt werden, dass potentiell intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat bzw. -Molybdat ((Li, Na, K)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, (Li, Na, K)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) einen Schmelzpunkt von weniger als 550°C aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkaliverbindungen in Mengen von insgesamt 0,2 bis 1,5 mol-%, bezogen auf das Wolfram- und/oder Molybdänoxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Alkaliverbindungen ein molares Verhältnis von Na zu Li von 0,9 bis 1,26 aufweisen, wobei bei weiterer Gegenwart einer Kaliumverbindung die Na und/oder Li bis zu 40 mol-% ersetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Alkaliverbindungen als Legierung eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Alkaliverbindungen Oxide, Hydroxide, Carbonate, und/oder Wolframate bzw. Molybdate eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Wolframoxidpulver WO<sub>3</sub> bzw. als Molybdänoxidpulver MoO<sub>3</sub> eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die reduzierende Behandlung in Wasserstoff- und/oder Kohlenmonoxid- und/oder Kohlenwasserstoff-haltiger Atmosphäre durchgeführt wird.
- 5      8. Wolframmetallpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Molybdänmetallpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 10     10. Wolframcarbidpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
11. Wolframcarbidpulver mit einer mittleren Korngröße von >50 µm FSSS.
12. Verwendung des Wolframcarbidpulvers nach Anspruch 11 zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen oder infiltrierten Werkzeugen.

5

**Ultragrobes, einkristallines Wolframkarbid und Verfahren zu dessen Herstellung; und daraus hergestelltes Hartmetall**

10

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

15 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Wolfram- und/oder Molybdän-Metallpulver oder -Carbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram- und/oder Molybdänoxidpulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen beschrieben, wobei zumindest zwei Alkalimetallverbindungen in solchem Verhältnis eingesetzt werden, dass potentiell intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat bzw. -Molybdat ( $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{MoO}_4$ ) einen  
20 Schmelzpunkt von weniger als  $550^\circ\text{C}$  aufweist.

1/2

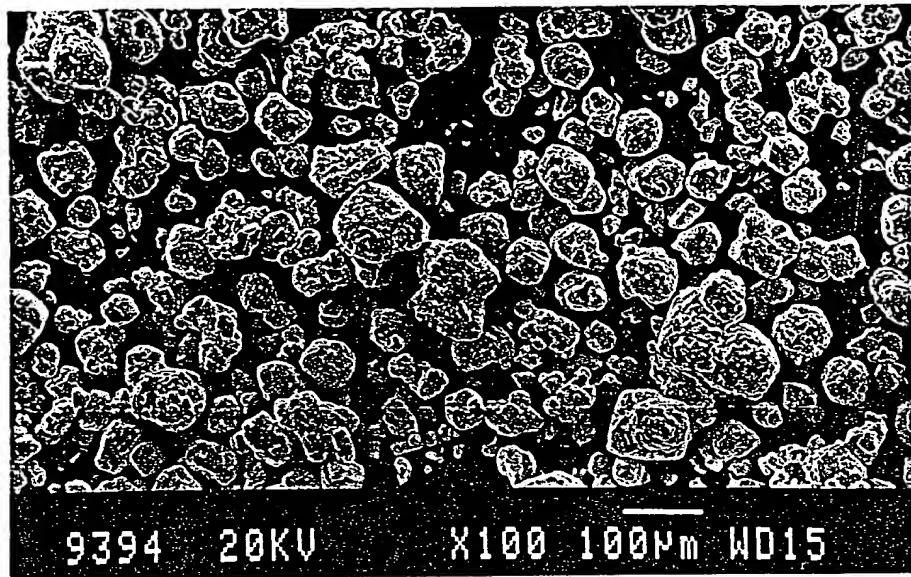


Fig. 1

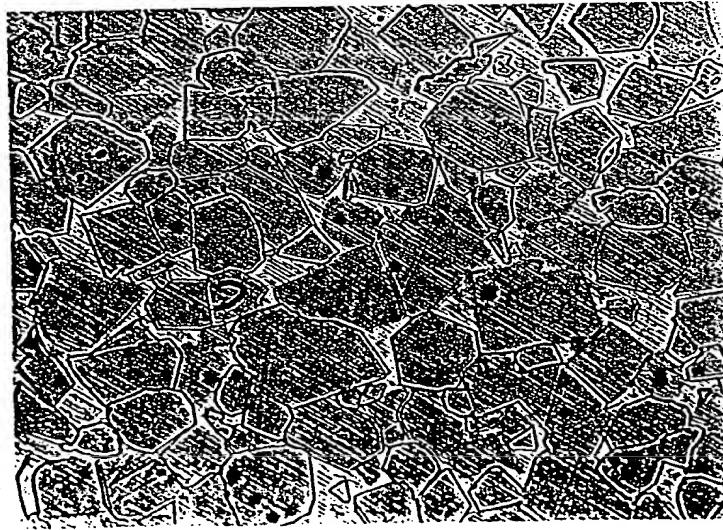


Fig. 2

STA 171

2/2

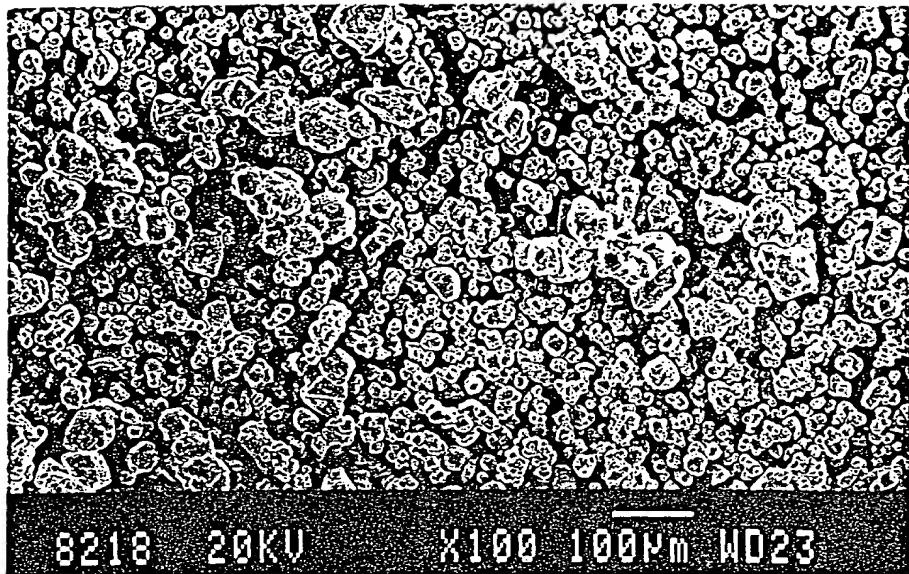


Fig. 3



Fig. 4

STA 171